


# PRODUCTION OF BEVERAGE HAVING LOW ACIDITY

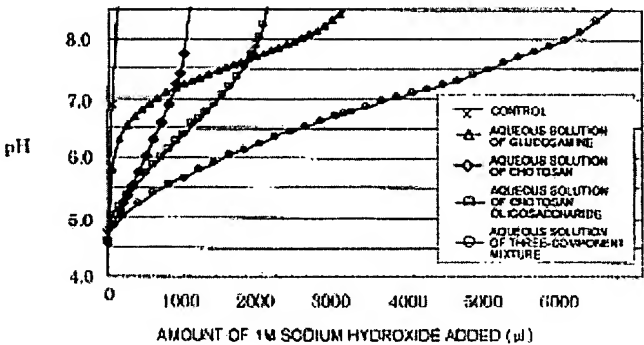
**Patent number:** JP2001000158  
**Publication date:** 2001-01-09  
**Inventor:** YOKOO YOSHIKI; MATSUMOTO SHIGEMI; HINO YOSHIKO; MATSUMOTO SHINYA  
**Applicant:** SUNTORY LTD  
**Classification:**  
- international: A23L2/42; A23C9/152; A23F3/14; A23F5/14  
- european: A23C9/154B; A23C9/154D; A23L2/44  
**Application number:** JP19990171989 19990618  
**Priority number(s):** JP19990171989 19990618

**Also published as:**  
 US6482456 (B1)

Report a data error here

## Abstract of JP2001000158

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a beverage having low acidity, capable of suppressing deterioration of quality accompanying lowering of pH in long-time storage in heat sterilization or heating state, excellent in flavor and useful for coffee-containing beverage, or the like, by adding monomer of glucosamine, or the like, thereto.  
**SOLUTION:** A monomer of glucosamine, an oligomer of glucosamine such as chitosan oligosaccharide or a polymer of glucosamine such as chitosan or one or more kinds of edible salts thereof are added as a beverage component to provide the objective beverage having low acidity. Furthermore, it is preferable that chitosan has 60-90% deacetylation degree and chitosan oligosaccharide has 10-50% di- to octa-saccharide content and that the concentration of chitosan oligosaccharide added is 2.5 mg/l to 2.5 g/l, preferably 0.25 to 2.5 g/l, e.g. when cow milk is formulated in an amount of 25% (V/V) therewith.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158

(P2001-158A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
A 2 3 L	2/42	A 2 3 L	2/00 N 4 B 0 0 1
A 2 3 C	9/152	A 2 3 C	9/152 4 B 0 1 7
A 2 3 F	3/14	A 2 3 F	3/14 4 B 0 2 7
	5/14		5/14

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-171989

(22) 出願日 平成11年6月18日 (1999.6.18)

(71) 出願人 000001904  
サントリー株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号  
(72) 発明者 横尾 芳明  
大阪府三島郡島本町広瀬5-10-19  
(72) 発明者 松本 茂美  
大阪府守口市南寺方東通5-19-31  
(72) 発明者 日野 淑子  
大阪府高槻市北柳川町15-13-204  
(72) 発明者 松元 信也  
大阪府三島郡島本町桜井台8-15  
(74) 代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低酸性飲料の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 加熱殺菌時や加温状態での長時間保存において、pHの低下を伴う品質劣化を抑制した低酸性飲料の提供。

【解決手段】 キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンの少なくとも1種を添加することを特徴とする低酸性飲料特にコーヒー入飲料、茶系飲料、又は乳入り飲料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 グルコサミンのモノマー、オリゴマーもしくはポリマー、またはそれらの食用に供しうる塩の少なくとも1種を添加することによって、pHの低下を伴う品質劣化を抑制した低酸性飲料の製造方法。

【請求項2】 低酸性飲料がコーヒー入り飲料である請求項1記載の飲料の製造方法。

【請求項3】 低酸性飲料が茶系飲料である請求項1記載の飲料の製造方法。

【請求項4】 低酸性飲料が乳入り飲料である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の飲料の製造方法。

【請求項5】 グルコサミンのポリマーがキトサンである、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の飲料の製造方法。

【請求項6】 グルコサミンのオリゴマーがキトサンオリゴ糖である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の飲料の製造方法。

【請求項7】 グルコサミンのモノマー、オリゴマーもしくはポリマー、またはそれらの食用に供しうる塩の少なくとも1種をpH緩衝成分として添加したことを特徴とする低酸性飲料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加熱殺菌時や加温状態における長時間保存において、pH低下を伴う品質劣化を抑制した低酸性飲料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】飲料缶詰のうち、非炭酸系飲料缶詰は、内容物の水素イオン濃度指数（以下「pH」という）から大きく、酸性飲料（pH4.6未満：果実飲料、スポーツドリンク、トマトジュースなど）と低酸性飲料（pH4.6以上：ブラックコーヒー、ミルク入りコーヒー、ミルク入り紅茶、牛乳、緑茶、スープなど）の2つに区分される（ビバリッジジャパン No.80, 1988年8月号、飲料缶詰の製造より）。食品衛生法（食品、添加物等の規格基準、D各条）によれば、これらの飲料のうち、pH4.6以上で、かつ、水分活性が0.94を超えるものにあつては、原材料等に由来して当該食品中に存在し、かつ、発育し得る微生物を死滅させるのに十分な効力を有する方法で殺菌する必要がある、と定められており、低酸性飲料には、一般に100℃以上の加熱殺菌が必要とされる。

【0003】しかしながら、この加熱殺菌により、低酸性飲料はpHの低下が引き起こされる。また、自動販売機の加温状態（55～60℃）における長時間保存においてもpHの低下が引き起こされる。さらに、夏場や温暖地域などの特殊な温度条件下でも、流通過程や倉庫保管時などにおいて、飲料の温度上昇が起きることがあるため、pHの低下が心配される。

【0004】それらのpH低下の結果、飲料としては、好ましくない酸味を呈する、あるいは香味を損なうことに

なる。特に、缶入りミルクコーヒーに代表されるミルクを配合した飲料は、pHが6以下になると乳蛋白質が凝集して沈殿する或いは乳脂肪が分離するといった問題を起こす（日本農芸化学会誌 1998年度大会講演要旨集 310ページ3B7a4青山ら）。

【0005】以上のようなpHの低下を伴う種々の品質劣化問題を解決する手段としては、pH緩衝作用を高めることが考えられるが、従来からpH調整及びpH緩衝作用の付加増強の目的で用いられている、重曹（炭酸水素ナトリウム）やリン酸水素二ナトリウム等のpH調整剤の添加量を単に増大することでは、塩味、ぬめり、切れ味の悪さを生じてしまうため、各飲料本来の香味を損なうこととなる。

【0006】そこで、特開平9-37714号公報には、乳代替成分を含有することを特徴とするpH低下の抑制方法が開示されているが、酸生成の原因成分と考えられる乳糖を低減する、除く或いは代替するという方法であり、pH緩衝作用を高めることを企てるものではない。また、乳代替成分を用いることから、飲料本来のもつ香味や風味が変化するおそれがある。

【0007】特開平9-9935号公報には、アルカリ性を呈する陸生植物材料灰化物の水溶性物質である各種無機イオン成分をpH調整剤として飲料へ添加する方法が開示されているが、pH緩衝作用についての具体的な記述はない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、加熱殺菌時や加温状態での長時間保存におけるpHの低下を伴う品質劣化を抑制した低酸性飲料を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、天然由来の素材であり、アミノ基をもつカチオンであるキトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンの水溶液が、低酸性飲料のpH領域でpH緩衝作用を有することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンの少なくとも1種を低酸性飲料に添加することでpH低下が抑制でき、pH低下がトリガーとなって引き起こされる香味劣化・乳分離・凝集・分解といった様々な劣化現象が阻止低減される。

【0010】本発明は、キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンの少なくとも1種を添加することの特徴とする低酸性飲料の製造方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明において、低酸性飲料とは、内容物のpHが4.6以上の飲料をいう。内容物の種類は、特に限定されないが、例えば、コーヒー入り飲料（ブラックコーヒー、ミルク入りコーヒーなど）、茶系飲料（緑茶、ウーロン茶、紅茶、麦茶、ブレンド茶など）、乳入り飲

料(乳飲料、ミルク入りコーヒー、ミルクティー、ミルクセーキなど)、ココア飲料、甘酒、スープなどが挙げられる。容器は、金属缶(スチール、アルミ)を主とするが、ガラス瓶、紙容器、プラスチック容器なども用いることができ、特に限定はされない。また、製造時の殺菌方法は、レトルト殺菌を主とするが、ホットパック、低温殺菌などでも製造することができ、特に限定はされない。

【0012】本発明に用いられるキトサンとは、カニ、エビ、オキアミ、昆虫などの無脊椎動物や菌類などに含まれるキチンを加水分解等で脱アセチル化、精製して得られる塩基性多糖類( $\beta$ -1,4-Poly-D-glucosamine)をいう。キトサンオリゴ糖とは、キトサンを塩酸又は酵素(キトナーゼ等)で加水分解し、精製して得られるオリゴ糖をいう。また、グルコサミンとは、キトサンを塩酸又は酵素(キトナーゼ等)で加水分解し、精製、単離して得られるアミノ糖(2-Amino-2-deoxy-D-glucose)をいう。

【0013】キチンを脱アセチル化するための加水分解は、必ずしも完全である必要はなく、脱アセチル化により生じたアミノ基が低酸性飲料のpHを緩衝化できる程度十分に加水分解されていればよい。キチンを脱アセチル化した後に、キトサンを得るための分離、精製法、さらにキトサンを加水分解した後に、キトサンオリゴ糖またはグルコサミンを得るための分離、精製、単離法は当業者によく知られている。分離、精製、単離法として、通常は水洗、乾燥、粉碎、ろ過、噴霧乾燥などの方法が用いられるが、特に限定されず、遠心分離、膜分離(限外ろ過、精密ろ過など)、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー、吸着剤、結晶化などの方法も適宜利用できる。

【0014】キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンは、市販品(君津化学工業社製、甲陽ケミカル社製など)としても入手できる。キトサンは、脱アセチル化度が約60~90%、キトサンオリゴ糖は、2~8糖含量が約10~50%のグレードのものが市販されている。

【0015】本発明者らの研究によれば、キトサン、キトサンオリゴ糖およびグルコサミンはいずれも、低酸性飲料のpHの低下を伴う品質劣化を効果的に抑制した。したがって、キトサンおよびキトサンオリゴ糖を含めて、グルコサミンのモノマー、オリゴマーおよびポリマーまたはそれらの塩は、由来または製法のいかににかかわらず、低酸性飲料のpHの低下を伴う品質劣化を効果的に抑制することは明らかである。

【0016】キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンは、遊離アミンの形態で使用しても、適当な酸との塩として使用してもよい。分子量の大きいキトサンは遊離アミンのままでは水に溶解しにくいので塩として用いると都合がよい。塩の形態は、食用に供しうる塩である限り特に限定されないが、有機酸との塩として例えば酢酸塩、乳酸塩、クエン酸塩等を挙げることができ、無機

酸との塩として例えば塩酸塩、硫酸塩等を挙げることができる。好ましい塩は塩酸塩である。

【0017】本発明において、キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンは、各種低酸性飲料を製造する適当な工程で添加することができる。その添加方法としては、例えばあらかじめ原料に添加しておく方法、原料成分を調合する過程で添加する方法、調合した成分を水に溶解した後に添加する方法等が挙げられる。添加は低酸性飲料の滅菌処理前に行うとよいが、場合により、滅菌処理後に行うこともできる。また、キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンは、食品として実質的に無害であり、無味無臭に近く、その添加量は、低酸性飲料の内容物の種類により適宜決定してよく、特に限定されないが、例えば牛乳を25%(v/v)配合した場合については、キトサンオリゴ糖の添加濃度が2.5mg/L~2.5g/Lの範囲であることが好ましく、特に好ましくは0.25g/L~2.5g/Lの範囲である。

【0018】尚、キトサンは抗菌活性(GUO-JANET SAI and WEN-HUEY SU; J. Food Prot., Vol. 62, No. 3, 1999, 239-243、他)、カルシウム吸収促進効果(岡野ら; キチン・キトサン研究 Vol. 4, No. 2, 1998, 170-171)、抗肥満作用(奥田ら; キチン・キトサン研究 Vol. 4, No. 2, 1998, 166-167)、鎮痛効果(岡本ら; キチン・キトサン研究 Vol. 4, No. 2, 1998, 172-173)などの様々な生理作用のあることが知られており、低酸性飲料への添加量によっては、そのような効果も期待できる場合がある。一方、キトサンオリゴ糖及びグルコサミンも、キトサンの分解物であることから、配合量などの添加条件によって、同様の効果が期待できると考えられる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明について、実施例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】実施例1 キトサン、キトサンオリゴ糖またはグルコサミン各0.75 g(君津化学社製、塩酸塩)を測りとり、それぞれ水300 mlに溶解し、最終濃度が2,500ppmの3種類の各水溶液を調製した。さらに同様に、各0.75 g測り取った3種のサンプル全てを一括して水300 mlに溶解し、3種混合水溶液を調製した。対照として、水300 mlを調製した。これら計5種類の溶液を適量の水酸化ナトリウム(NaOH)又は塩酸(HCl)で、pHを4.6に調整した後、1 MのNaOH水溶液にて滴定した。本実験結果を、図1に示す。図から明らかな様に、キトサン、キトサンオリゴ糖またはグルコサミンを添加した各水溶液ならびに3種混合水溶液は、pH4.6以上全般のpH領域でpH緩衝作用を有することが判る。

【0021】実施例2 キトサン、キトサンオリゴ糖またはグルコサミン各0.75 g(君津化学社製、塩酸塩)を測りとり、それぞれ200mlの水に溶解し、重曹を添加してp

Hを6.8とした後、牛乳75 ml及び水を加えて、最終容量を300 mlとして、最終濃度が2,500ppmの3種類の各牛乳(25% v/v)溶液を調製した。対照を25% (v/v) 牛乳溶液300 mlとした。これらを、1 MのHCl水溶液にて滴定した。本実験結果を、図2に示す。図から明らかな様に、キトサン、キトサンオリゴ糖またはグルコサミンを添加した各牛乳溶液はpH6.8～pH4.6の領域で、対照に比して強いpH緩衝作用が認められた。

【0022】実施例3. キトサンオリゴ糖(君津化学社製、塩酸塩)を、各1.25mg、125mg、1.25g測りとり、それぞれ300mlの水に溶解し、重曹を添加してpHを6.8とした後、牛乳125 ml及び水を加えて、最終容量を500 mlとして、各キトサンオリゴ糖濃度の牛乳(25% v/v)溶液を調製した。対照を牛乳(25% v/v)溶液500 mlとした。これらを、1 MのHCl水溶液にて滴定した。本実験結果を、図3に示す。図から明らかな様に、各キトサンオリゴ糖濃度の牛乳溶液はpH6.8～pH4.6の領域で対照に比して強い緩衝作用を示した。またpH緩衝作用はキトサンオリゴ糖の添加濃度に依存して強くなった。

【0023】実施例4. キトサンオリゴ糖2.5g(ケイアイ化成社製、塩酸塩)を水500mlにて溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を加えpHが6.8になるよう調整した。これに牛乳250mlおよび水を加え1000mlとした。この調合液を65℃に昇温後ホモゲナイズ処理して均質化し、さらに85℃に昇温、190g缶に充填した後、レトルト殺菌(125℃、25分間)を行って試作品1を得た。また、牛乳250mlに総量が1000mlとなるように水を加えた調合液を、試作品1と同様に処理して、対照品1を得た。これらの乳入り飲料を、加温状態での長時間保存の加速試験として70℃、2週間保存した。レトルト殺菌前、後および保存2週間後におけるpH測定結果を表1に、また、レトルト殺菌後および保存2週間後における官能評価の結果を表2に示す。表1から明らかなように、キトサンオリゴ糖添加品である試作品1は、対照品1に比べて、レトルト殺菌及び加温保存によるpH低下が抑制された。

【0024】

【表1】

表1

	pH		
	レトルト殺菌前	レトルト殺菌後	2週間後
試作品1	6.80	6.70	6.22
対照品1	6.80	6.57	6.06

【0025】官能評価は、専門パネリスト5名により評点法で行い、「良い」=5点、「やや良い」=4点、「ふつう」=3点、「やや悪い」=2点、「悪い」=1点の5段階とした。表2に評価の平均点を示す。表2から明らかな様に、試作品1は、対照品1に比べて、良い評価を得た。

【0026】

【表2】

表2

	官能評価の平均点	
	レトルト殺菌後	2週間後
試作品1	3.6	3.2
対照品1	3.0	2.8

【0027】実施例5. 表3に示した所定量の原料を調合した。これらの調合液をホモゲナイズ処理して均質化し、85℃に昇温後、190g缶に充填しレトルト殺菌(125℃、25分間)を行って、2種類のミルク入りコーヒー(試作品2、対照品2)を得た。これらを、加温状態での長時間保存試験として、55℃、2ヵ月保存した。レトルト殺菌前、後および保存2ヵ月後におけるpH測定結果を表4に、また、レトルト殺菌後および保存2ヵ月後における官能評価の結果を表5に示す。

【0028】

【表3】

表 3

	試作品 2	対照品 2
コーヒー抽出液	4 L	4 L
砂糖	0.7 kg	0.7 kg
脱脂粉乳	0.02 kg	0.02 kg
重曹	0.015 kg	0.010 kg
乳化剤	5 g	5 g
牛乳	2.5 L	2.5 L
キトサンオリゴ糖	1.0 g	無し
総量 (水にて調整)	1.0 L	1.0 L

【0029】表4から明らかなように、キトサンオリゴ添加品である試作品2は、対照品2に比べて、レトルト殺菌及び55℃加温状態での長時間保存によるpH低下が抑

制された。

【0030】

【表4】

表 4

	pH		
	レトルト殺菌前	レトルト殺菌後	2ヵ月後
試作品 2	6.80	6.67	6.30
対照品 2	6.80	6.59	6.12

【0031】前述の実施例4と同じ方法で、官能評価を行った。表5に評価の平均点を示す。表5から明らかな様に、試作品2は、対照品2に比べて、良い評価を得た。

【0032】

【表5】

表 5

	官能評価の平均点	
	レトルト殺菌後	2ヵ月後
試作品 2	3.8	3.4
対照品 2	3.2	2.8

【0033】実施例6、表6に示した所定量の原料を調合した。これらの調合液を85℃に昇温後、190g缶に充填しレトルト殺菌(125℃、25分間)を行って、2種類の缶入り紅茶(試作品3、対照品3)を得た。これらを、加温状態での長時間保存の加速試験として70℃、2週間保存した。レトルト殺菌前、後および保存2ヵ月後におけるpH測定結果を表7に示す。

【0034】

【表6】

表 6

	試作品 3	対照品 3
紅茶抽出液	3 L	3 L
砂糖	0.3 kg	0.3 kg
重曹	2 g	1 g
キトサンオリゴ糖	1.0 g	無し
香料	5 ml	5 ml
ビタミンC	1 g	1 g
総量 (水にて調整)	1.0 L	1.0 L

【0035】表7から明らかなように、キトサンオリゴ添加品である試作品3は、対照品3に比べて、レトルト殺菌及び加温保存によるpH低下が抑制された。

【0036】

【表7】

表 7

	pH		
	レトルト殺菌前	レトルト殺菌後	2週間後
試作品 3	5.60	5.42	5.21
対照品 3	5.60	5.30	5.02

【0037】実施例7. 表8に示した所定量の原料を調合した。これらの調合液をホモゲナイズ処理して均質化し、85℃に昇温後、190g缶に充填しレトルト殺菌（125℃、25分間）を行って、2種類の缶入り乳飲料（試作品4、対照品4）を得た。これらを、加温状態での長時間

保存の加速試験として70℃、2週間保存した。レトルト殺菌前、後および保存2ヵ月後におけるpH測定結果を表9に示す。

【0038】

【表8】

表 8

	試作品 4	対照品 4
牛乳	9.94 L	9.94 L
乳化剤	3 g	3 g
ビタミンE	1.0 g	1.0 g
クエン酸第一鉄ナトリウム	0.5 g	0.5 g
キトサンオリゴ糖	2.0 g	無し
総量（水にて調整）	10 L	10 L

【0039】表9から明らかなように、キトサンオリゴ糖添加品である試作品4は、対照品4に比べて、レトルト殺菌及び加温保存によるpH低下が抑制された。

【0040】

【表9】

表 9

	pH		
	レトルト殺菌前	レトルト殺菌後	2週間後
試作品 4	6.80	6.68	6.46
対照品 4	6.80	6.60	6.31

【図面の簡単な説明】

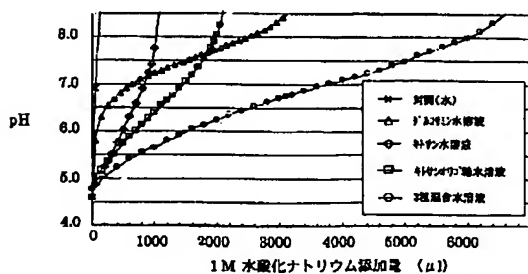
【図1】 キトサン水溶液、キトサンオリゴ糖水溶液、グルコサミン水溶液および3種混合水溶液の滴定曲線である。

【図2】 キトサン、キトサンオリゴ糖及びグルコサミ

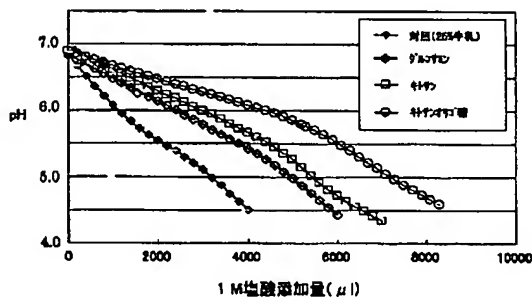
ンを添加した牛乳（25% v/v）溶液の各滴定曲線である。

【図3】 各種キトサンオリゴ糖濃度の牛乳（25% v/v）溶液の滴定曲線である。

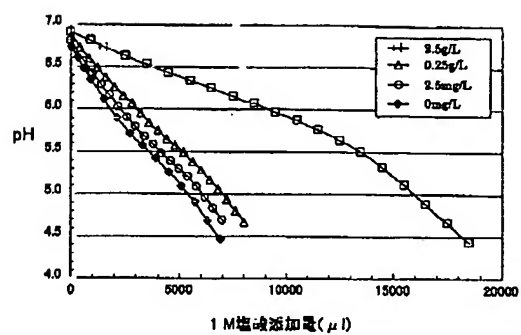
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4B001 AC03 AC44 EC53  
4B017 LC10 LG14 LK13 LK18 LL09  
4B027 FB13 FB24 FC05 FK04